

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

* Publication number (KOKOKU): 62-21380 (Date: 12.05.1987)
 (11)Publication number (KOKAI): 57-040525
 (43)Date of publication of application : 06.03.1982

(51)Int.Cl. C08G 63/68

(21)Application number : 55-116336 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD
 (22)Date of filing : 22.08.1980 (72)Inventor : KODERA YOSHIIICHI
 MIZUMURA YUTAKA
 MIYAKE HIDEO

(54) AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an aqueous dispersion having excellent storage stability and giving a film having high water resistance, by mixing a polyester resin consisting of a specific polycarboxylic acid component and a polyol component, a water-soluble organic compound, and water, at specific ratios.

CONSTITUTION: The objective dispersion is prepared by mixing (A) a polyester resin having a molecular weight of 2,500W30,000, and a softening point of 40W 200° C, and consisting of (i) a polycarboxylic acid component composed of 92.6W 99.9mol% of an aromatic dicarboxylic acid which does not contain a sulfonic acid metal salt group and 0.1W7.4mol% of an aromatic dicarboxylic acid containing sulfonic acid metal salt group, and (ii) a polyol component composed of 10W 100mol% of diethylene glycol and 0W90mol% of a 2W8C aliphatic glycol, a 6W15C cycloaliphatic glycol, or adduct of bisphenol A and ethylene oxide or propylene oxide. (B) a water-soluble organic compound having a boiling point of 60W200° C, and (C) water, at the ratios which satisfy the conditions of formula I, formula II and formula III.

$$\begin{aligned} & \text{I} \\ & A + B + C = 100 \quad (\text{重量比}) \\ & \text{II} \\ & A/B/C = 5 \sim 60 / 0 \sim 99 / 99 \sim 0.5 \quad (\text{重量比}) \\ & \text{III} \\ & B/C = 0.2/0.3 \sim 10/70 \quad (\text{重量比}) \end{aligned}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 1481895

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報 (B 2)

昭62-21380

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬公告 昭和62年(1987)5月12日
C 08 L 67/02			
C 08 K 5/05	K J U	6845-4J	
// C 09 D 3/64	K J V	6845-4J	
C 09 J 3/16	P K V	6516-4J	
	J F R	7102-4J	

発明の数 1 (全9頁)

⑭発明の名称 水分散体

⑮特 願 昭55-116336

⑯公 開 昭57-40525

⑰出 願 昭55(1980)8月22日

⑱昭57(1982)3月6日

⑲発 明 者 小 寺 宜 一 京都市伏見区桃山毛利長門西町62番地の2
 ⑲発 明 者 水 村 裕 滋賀県滋賀郡志賀町高城434番地の17
 ⑲発 明 者 三 宅 英 男 大津市あかね町17番13号
 ⑲出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 審 査 官 仁 木 由 美 子

1

2

⑳特許請求の範囲

1 (A)ポリカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸92.6~99.9モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.1~7.4モル%からなり、ポリオール成分がジエチレングリコール10~100モル%および炭素数2~8の脂肪族グリコール、炭素数6~15の脂環族グリコールまたはビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物0~90モル%からなる分子量が2500~30000、軟化点が40~200℃の非晶性のポリエステル樹脂と(B)沸点が60~200℃であり、脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステルおよびケトン化合物の群から選ばれた1種以上の水溶性有機化合物および(C)水を含み、かつ(A)、(B)および(C)が式1)、2)および3)の配合比を満足することを特徴とする水分散体。

式1) $A+B+C=100$ (重量比)

式2) $A/B/C=5\sim50/0\sim29/28\sim95$ (重量比)

式3) $B/C=0/100\sim30/70$ (重量比)

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル樹脂の水分散体に関する。さらに詳しくは耐水性に優れた皮膜を形成し得る粒子径が微少で、貯蔵安定性に優れたポリエ

ステル樹脂の水分散体に関する。

従来から塗料、インキ、コーティング剤、接着剤および繊維製品や紙等の各種処理剤の分野で有機溶剤が多量に用いられてきているが、近年石油資源の節約および環境汚染防止の観点より有機溶剤の使用は非常に困難な状況となりつつある。そこで種々の方法、例えば、(1)ハイソリッドタイプ(2)非水系デイスパージョンタイプ、(3)水系デイスパージョンタイプ、(4)エマルジョンタイプ、(5)無溶剤タイプ等が提案されすでに実施されているものも多い。これらの中でも水系デイスパージョンタイプはその取り扱い易さ故に最も汎用性があり、有望視されている。

一方、現在使用されている樹脂の多くは疎水性であり、これを如何に水に分散または水に可溶化させるかが大きな課題である。さらに、一旦何らかの方法により、水に対する親和性を付与された樹脂から形成される皮膜に耐水性を付与することも重要な課題である。これらの技術的解決はいかなる樹脂についても共通したものであり、ポリエステル樹脂も例外ではない。

すでにポリエステル樹脂を水に分散または水に可溶化させる方法としては親水性の原料を共重合する方法、例えばスルホン酸金属塩基を含有する原料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族ジ

3

カルボン酸等を単独または併せて共重合する方法等が知られている。しかしいずれの方法においても優れた水に対する溶解性または分散性を付与するためには多量の上記した親水性原料の使用を必要とし、得られた皮膜の耐水性は非常に劣つたものとなる。

例えば特公昭47-40873号公報では、十分に水に消散させるためには全酸成分に対して8モル%以上のスルホン酸金属塩基含有化合物と全グリコール成分に対して20モル%以上のポリエチレングリコールの使用が必要であることが記載されている。かかるポリエステル樹脂の耐水性が劣つたものであることは容易に想像できる。すなわち、十分水に消散し得るということは乾燥後形成される皮膜の耐水性が劣ることを意味する。この場合、皮膜が水と接すると密着性が低下するばかりでなく、色相の変化が起り、したがって塗料、インキ、コーティング剤、接着剤等の使用に耐えない。特に繊維処理剤として用いた場合、染色工程で温수에浸漬されるが、不十分な耐水性のため作業性が低下する。さらには製品の耐洗濯性が劣り、実用に耐えない。

一方多量の脂肪族ジカルボン酸の使用はポリエステル樹脂の機械的な特性を低下させることは衆知の通りである。

このような親水性の付与と耐水性の付与という相矛盾する性能付与の問題を克服しなければその実用的なものとはならない。

そこで、本発明者達は耐水性を低下させることのないポリエステル樹脂の水分散体について鋭意研究してきた結果、ようやく本発明に到達した。

すなわち本発明は(A)ポリカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸92.6~99.9モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.1~7.4モル%からなり、ポリオール成分がジエチレングリコール10~100モル%および炭素数2~8の脂肪族グリコール、炭素数6~15の脂環族グリコールまたはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物0~90モル%からなる分子量が2500~30000、軟化点が40~200℃の非晶性のポリエステル樹脂と(B)沸点が60~200℃であり、脂肪族および脂環族アルコール、エーテル、エステルおよびケトン化合物の群から選ばれた1種以上の

4

の水溶性有機化合物および(C)水を含み、かつ(A)、(B)および(C)が式1)、2)および3)の配合比を満足することを特徴とする水分散体である。

式1) $A+B+C=100$ (重量比)

式2) $A/B/C=5\sim60/0\sim29/28\sim95$ (重量比)

式3) $B/C=0/100\sim30/70$ (重量比)

本発明の水分散体は(A)スルホン酸金属塩基含有ポリエステル樹脂を(C)水または(B)沸点が60~200℃の水溶性有機化合物および(C)水に特定の割合にて配合することにより、親水性の付与と耐水性付与という相矛盾した性能を有する水分散体が得られる。また本発明の水分散体では粒子径1μ以下の安定なものが得られる。

15 本発明のポリエステル樹脂はポリカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸92.6~99.9モル%、スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.1~7.4モル%からなり、ポリオール成分がジエチレングリコール10~100モル%、炭素数2~8の脂肪族グリコール、炭素数6~12の脂環族グリコールまたはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物0~90モル%からなる分子量2500~30000、軟化点が40~200℃のポリエステル樹脂である。

スルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸としては例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらのスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸はポリカルボン酸成分の92.6~99.9モル%であることが必要である。92.6%未満の場合にはポリエステル樹脂の機械的強度が劣り、好ましくない。99.9モル%を越えるとポリエステル樹脂が系に分散しなくなる。

さらにp-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸あるいはヒドロキシビバリン酸、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等を必要により使用することができる。また必要により、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上のポリカルボン酸を全ポリカルボン酸成分に対して1.0モル%未満であれば使用することができる。

ジエチレングリコールは全グリコール成分の10

～100モル%であることが必要である。10モル%未満の場合は密着性が低下するばかりでなく、分散に多量の水溶性有機化合物を必要とする。

炭素数2～8の脂肪族グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては1, 4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。炭素数2～8の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール、またはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物は全ポリオール成分に対して90～0モル%である。

また必要によりトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能以上のポリオールが全ポリオール成分に対して1.0モル%未満であつてもよい。さらにポリアルキレングリコール、特に分子量150～10000のポリエチレングリコールは必要により全ポリオール成分に対して20重量%未満であれば使用してもよい。ポリアルキレングリコール、特にポリエチレングリコールが20重量%を越え

るとポリエステル樹脂の軟化点が低下し、好ましくない。

スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸としてはスルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi, Na, K, Mg, Ca, Cu, Fe等の塩が挙げられる。特に好ましいものとしては5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は全ポリカルボン酸成分に対して0.1～7.4モル%であり、好ましくは全ポリカルボン酸成分に対して1.0～7.0モル%の範囲である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全く使用しない場合はポリエステル樹脂の水に対する分散性は非常に悪い。該金属塩基含有芳香族ジカルボン酸の量が増加するに従つて良好な分散性を示すようになり、さらに増加すると容易に水に溶解するようになる。しかしながら7.5%を越えると得られたポ

リエステル樹脂の水に対する分散性および溶解性自体は良好であるが、これを塗布し乾燥した後に得られる皮膜の耐水性は非常に劣つたものとなる。

本発明においてポリエステル樹脂は単独、あるいは必要により2種以上併用することができる。

本発明のポリエステル樹脂は本質的に非晶性であり、軟化点が40～200℃の範囲にある。特に好ましくは60～180℃である。明確な結晶融解点を有する結晶性ポリエステルの場合、得られた水分散体は貯蔵安定性が悪く容易に相分離を起こし安定な水分散体を得ることができない。ポリエステル樹脂の軟化点が40℃に達しない場合、得られた皮膜は粘着性が強くしかも耐水性が劣る。一方、軟化点が200℃を越えると水に対する分散性が悪くなる。

本発明のポリエステル樹脂の分子量は2500～30000の範囲であり、特に好ましくは3000～20000である。分子量が2500に達しない場合は得られた皮膜の機械的な性質、特に可撓性が劣り好ましくない。さらに分子量が30000を越えると水分散体の粘度が高くなるため、ポリエステル樹脂の含有量を大きくすることが困難になつてしまう。

本発明のポリエステル樹脂は公知の任意の方法によつて製造されることができる。また、このようにして得られたポリエステル樹脂は熔融状態または後述する水溶性有機化合物との溶液状態でアミノ樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などと混合することもできる。あるいはこれらの化合物と一部反応させることもでき、得られた部分反応生成物は同様に水分散体の原料として供されることも可能である。

本発明に用いられる水溶性有機化合物はポリエステル樹脂の意識的に低められた水に対する親和性を高め、水に対する分散性を補助する目的で使用されるものである。すなわち、本発明のポリエステル樹脂と少量の水溶性有機化合物および水との三者が共存した状態で良好な水分散体得られる。但し、本発明のポリエステル樹脂の中でも比較的親水性の高いものは水溶性有機化合物をかならずしも必要としない。

本発明に用いられる水溶性有機化合物は20℃で1ℓの水に対する溶解度が20g以上の有機化合物であり、具体的には脂肪族および脂環族のアルコ

ール、エーテル、エステル、およびケトン化合物等が挙げられる。具体的には例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ、*tert*-ブチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブタノール、*n*-ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、イソホロン等のケトン類などである。特に好ましいのは*n*-ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロパノール等である。これらの水溶性有機化合物は単独または2種以上を併用することができる。これらの水溶性有機化合物の沸点は60~200℃の範囲にあることが必要である。沸点が60℃に達しない場合はポリエステル樹脂をこの有機化合物に混合または溶解あるいは有機化合物と水との混合物に分散させるに十分な温度を保つことが困難である。さらに沸点が200℃を越えると得られた水分散体を塗布した後、速い乾燥性が得られない。また水溶性化合物としてアミド系あるいはスルホン酸エステル系化合物を用いた場合は乾燥性が劣ると同時に水分散体の貯蔵安定性が劣つたものとなってしまう。

本発明における水分散体は(A)ポリエステル樹脂と(B)水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、これに(C)水を加えるかあるいは(A)と(B)との混合物を水に加え40~120℃で攪拌することにより製造される。あるいは(C)水中へまたは(C)水と(B)水溶性有機化合物との混合溶液中へ(A)ポリエステル樹脂を添加し、40~100℃で攪拌して分散させる方法によっても製造される。

いずれの方法においても(A)ポリエステル樹脂、(B)水溶性有機化合物および(C)水の配合比は水分散体の性能を保持するうえで重要な要素であり、式1)、2)および3)の配合比を満たすことが必要である。

$$\text{式1) } A+B+C=100 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式2) } A/B/C=5\sim60/0\sim29/28\sim95$$

(重量比)

$$\text{式3) } B/C=0/100\sim30/70 \quad (\text{重量比})$$

水分散体に含まれる(A)ポリエステル樹脂の配合比が(A)+(B)+(C)の総量に対して5重量%に達しない場合または60重量%を越える場合は水分散体の粘度が低くまたは高くなり過ぎ好ましくない。水分散体に含まれる(B)の水溶性有機化合物の配合比が(A)+(B)+(C)の総量に対して29重量%を越えると乾燥性が低下し好ましくない。特に好ましくは(B)水溶性有機化合物の配合比は20重量%以下である。

本発明の水分散体は(A)、(B)および(C)からなる組成物はそのままで使用されるが、さらに架橋剤であるアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物の群より選ばれた1種以上の化合物を配合して使用することができる。

アミノ樹脂としては例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等のホルムアルデヒド付加物、さらに炭素数が1~6のアルコールによるアルキル化合物をあげることができる。また必要によりホルマリンの併用により好ましい効果をあげることもできる。

エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、*p*-オキシ安息香酸グリシジルエステルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジリオキシベンゼン、ジグリシジルメチルヒグントイン、ジグリシジルエチレン尿素、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールポリグリシジエーテル、トリメチロールエタンポリグリシジ

ルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

さらにイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族、芳香脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの3量体などのイソシアネート化合物、あるいはこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物又は各種ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリアミド類等の高分子活性水素化合物などとを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物等が挙げられる。

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであつてもよい。イソシアネートブロック化剤としては、たとえばフェノール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、1,3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類、 ϵ -ブタノール、 ϵ -ペンタノール、 ϵ -ブタンチオール等の第3級アルコール類、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタム等のラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステル等の

活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法により付加反応させて得られる。

これらの架橋剤には硬化剤、あるいは促進剤を併用することもできる。架橋剤の配合方法としては(A)ポリエステル樹脂に混合する方法、直接水分散体に配合する方法、さらにあらかじめ(B)水溶性有機化合物または(C)水との混合物に溶解または分散させる方法等があり、架橋剤の種類により任意に選択することができる。

本発明の水分散体は他の樹脂、例えばポリアクリル酸塩およびポリビニルアルコール等の水溶液、水溶性アルキッド、アクリルエマルジョン、アクリルハイドロゾル等と併用されることもできる。

本発明の水分散体は塗料、インキ、コーティング剤および繊維製品や紙等の処理剤の分野に使用され、従来にない優れた耐水性を発揮するものである。さらにサイジング剤として用いることも可能である。本発明の水分散体には顔料、染料、各種添加剤などを配合することができる。

以下に実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

種々の特性の評価は下記の方法に従つた。

- 1 分子量 分子量測定装置（日立製作所製115形）を使用し測定した。
- 2 軟化点および結晶融点 全自動融点測定装置（METTLER社製MODEL FP-1）を使用し測定した。
- 3 水分散体の粒子径 グラインドメーターおよび光学顕微鏡により測定した。
- 4 粘度 25°においてB型粘度計により測定した。
- 5 密着性 ASTDM-335に準拠した。
- 6 塗膜表面の粘着性 指紋により判定した。
- 7 耐汚染性 マジックペンで線画し、24時間後メタノールで拭き取り、その状態を目視判定した。
- 8 エリクセン値 JIS Z-2247に準拠した。

9 耐水性 JIS5400に準拠した。

10 光沢 光沢計（日本電色工業社製TYPE-VG107）により測定した。

11 機械強度 H型テンシロン（東洋測器（株）製）を用い、20mm/分の引張り速度で測定した。

製造例 1

ジメチルテレフタレート43部、ジメチルイソフタレート190部、エチレングリコール103部、ジエチレングリコール58部、酢酸亜鉛0.08部、三酸化アンチモン0.08部を反応容器に仕込み140℃～220℃で3時間かけてエステル交換反応を行った。次*

*いで5-ナトリウムスルホイソフタル酸9部を添加し、220℃～260℃で1時間かけてエステル化反応を行った後、240℃～270℃で減圧下（10～0.2mmHg）で2時間かけて重縮合反応を行い、分子量18000、軟化点140℃のポリエステル樹脂（A-1）を得た。

さらに第1表に示した原料を用いる以外は全く同様にして、ポリエステル樹脂（A-2）～（A-10）を得た。それらの特性値は第1表に示した通りである。

第 1 表

組成成分(モル%)*および特性値		本発明のポリエステル樹脂					比較ポリエステル樹脂				
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
ポリカルボン酸成分	テレフタル酸	22								70	24
	イソフタル酸	75	93	95	96	97	100	88	93	27	30
	5-ナトリウムスルホイソフタル酸	3	7	5	4	3		12	7	3	6
	アジピン酸										40
ポリオール成分	エチレングリコール	43		15	20					92	50
	ジエチレングリコール	57	100	85	75	60	100	100	100	8	50
	1,4-シクロヘキサンジメタノール					40					
	ポリエチレングリコール(M1000)				5						
特性値	分子量	18000	20500	19000	17000	16500	14500	19600	2000	16000	17000
	軟化点 (°C)	140	138	139	128	178	127	137	38	201**	83

*）ポリエステル中のモル%（核磁気共鳴スペクトルにて測定した）。

**）結晶融点。

実施例 1

ポリエステル樹脂（A-1）300部とn-ブチルセロソルブ140部とを容器中に仕込み、150℃～170℃で約3時間攪拌し、均一で粘稠な溶液を得た後、激しく攪拌しながら水560部を徐々に添加し、約1時間後に均一で淡青白色の水分散体（B-1）を得た。

得られた水分散体の粒子径は1μ以下であった。この水分散体を-5℃で20日間放置したが、外観変化は全く見られず、一方粘度変化もなくき

わめてすぐれた貯蔵安定性を示した。

得られた水分散体を厚さ125μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、バーコーター#20を用いて固型膜厚が10μになるように塗布した後、100℃で20分間乾燥した。得られた皮膜の密着性は非常に良好であり、水に浸漬した場合の白化もなく、すぐれた耐水性を示した。

実施例 2～5

第2表に示した配合で、実施例1と同じ方法により水分散体（B-2）～（B-5）を得た。

第 2 表

水分散体組成	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
水分散体番号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
ポリエステル樹脂 (部)	(A-1) 300	(A-2) 150	(A-3) 150	(A-4) 150	(A-5) 300	(A-6) 150	(A-7) 100	(A-8) 150	(A-9) 150	(A-10) 150
n-ブチルセロソルブ (部)	140		50	70	140	250			250	100
イソプロパノール (部)			50							
水 (部)	560	850	750	780	560	600	900	850	600	750

得られた水分散体の性能は第3表に示した。

さらに水分散体 (B-2) ~ (B-5) を用い

実施例1と同様にして厚さ125 μ のポリエチレン 15
テレフタレートフィルム上に皮膜を形成した。得
られた皮膜の性能を第4表に示した。

比較例 1~5

第2表に示した配合比で実施例1と同様にして

水分散体 (B-6) ~ (B-10) を得た。得られ
た水分散体の性能は第3表に示した。

さらに水分散体 (B-7) ~ (B-9) を実施
例1と同様にして厚さ125 μ のポリエチレンテレ
フタレートフィルム上に塗布し、皮膜を形成し
た。それらの皮膜の性能を第4表に示した。

第 3 表

水分散体の性能		実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
水分散体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
分散性	分散状態*	○	○	○	○	○	×	○	○	△	○
	粒子径 (μ)	<1	<1	<1	<1	<1	—	<1	<1	<2000	<1
貯蔵安定性 (10℃×20日)	外観変化	変化 なし	変化 なし	変化 なし	変化 なし	変化 なし	—	粘度 低下	変化 なし	分離	粘度 低下
	粒径変化	〃	〃	〃	〃	〃	—	変化 なし	〃	—	変化 なし

*) ○ 分散性良好

× 全く分散せず(分離)

△ 分散性不良(白濁するが粒度分布が大きい)

第 4 表

皮 膜 の 性 能		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	7	8	9	10
水分散体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-7	B-8	B-9	B-10
外 観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良※) 不連続膜	不良 (粘着性大)

皮 膜 の 性 能			実 施 例					比 較 例			
			1	2	3	4	5	7	8	9	10
密 着 性			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	86/100	測定不能	90/100
※※)耐水性	(25℃ 3日) 浸漬後	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	45/100	40/100		40/100
		外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	白化	やや白化		白化
	(50℃ 1時間) 浸漬後	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	溶出	溶出		溶出
		外 観	変化なし	わずかに白化	変化なし	わずかに白化	変化なし				

※) 塗布後乾燥時に結晶化し連続膜を形成しない。

※※) 浸漬後表面の水を拭き取り評価した。

実施例 6～8

水分散体 (B-2) および (B-3) の各々 100部にスミテックスM-3〔住友化学工業(株) 20 製〕3部およびスミテックスACX〔住友化学工業(株)製〕0.03部を加え、よく搅拌均匀して均一な処理剤を調製した。これに未加工のポリエステル不織布原反を浸漬した後100℃で5分間乾燥後、180℃で4分間焼付け、硬化処理したポリエステル不織布を得た。ポリエステル不織布原反に対する固型分の付着量は20重量%であつた。得られたポリエステル不織布の性能を第5表に示した。

比較例 6, 7

水分散体 (B-7) および (B-10) を用いる 30 以外は実施例6と全く同様にして、硬化処理したポリエステル不織布を得た。得られたポリエステル不織布の性能を第5表に示した。

第 5 表

ポリエステル 不織布の性能		実施例		比較例	
		6	7	6	7
水 分 散 体		B-2	B-3	B-7	B-10
付着量 (重量%)		20	21	20	19
粘 着 性		なし	なし	なし	あり
機械的 性質	5%応力 (kg/5cm)	21	22	21	16

ポリエステル 不織布の性能		実施例		比較例	
		6	7	6	7
	破断強度 (kg/5cm)	43	45	41	50
	破断伸度 (%)	30	32	29	45
	引裂強度 (kg)	2	1.5	0.5	6
耐熱性 (110℃)	5%応力 (kg/5cm)	9	10	5	0.5
	破断強度 (kg/5cm)	22	27	12	4.0
耐沸水 性 (一時間)	5%応力 (kg/5cm)	10	18	0.8	2
	破断強度 (kg/5cm)	30	35	3.5	8

実施例 8, 9

水分散体 (B-1) および (B-5) の各々 100部に、スミマールM-50 (前出) 10部、シリコン化合物XF-3913 (前出) の50重量%エタノール溶液0.5部および酸化チタン10部とを加えあらかじめ搅拌均匀した後、三本ロールで練合し、白色塗料を得た。得られた塗料をパーコーター#26で軟鋼板上に固型膜厚10μになるように塗布し、150℃で10分間焼付を行つた。得られた塗

膜の性能を第6表に示した。

比較例 8, 9

水分散体 (B-1) の代りに水分散体 (B-7) および (B-10) を用いる以外は実施例8と全く同様にして塗料および塗膜を得た。得られた塗膜の性能を第6表に示した。

第 6 表

性 能		実施例		比較例	
		8	9	8	9
エリクセン値(mm)		>7	>7	>7	6
密 着 性		100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
耐 水 性 (50℃× 150hrs)	光沢保持率	97	98	45	40
	密着性	100/ 100	100/ 100	55/ 100	34/ 100
耐 汚 染 性 ^{*)}		○	△	×	×

*) ○ 完全に消える。

× ほとんど消えない。

△ 一部消えずに残る。

実施例 10

実施例3で得られた水分散体 (B-3) 100部 25にトリー-n-ブチルアミン塩酸塩の水溶液 (10重量%) 0.1部を添加し、激しく混合したところ、何ら粘度変化及び外観変化がなかった。さらに室

温で24hrs放置したが、粘度変化及び外観変化は認められず、非常に安定であった。

実施例11および比較例10, 11

第6表で示した様な水分散体と添加剤を用い、5安定性を評価した。結果は第6表に示した。

第 6 表

水分散体の添加剤に対する安定性		実施例		比較例	
		10	11	10	11
水分散体 (部)	(B-3)	100	(B-5) 100	(A-9) 100	(A-9) 100
	(部)				
添加剤 (部)	トリー-n-ブチルアミン塩酸塩	0.1	—	0.1	—
	酢酸ナトリウム	—	0.1	—	0.1
外観	直 後	変化なし	変化なし	粒状物発生	分離
	24 時間 後	—	—	分離	固化
溶液粘度	直 後	変化なし	変化なし	急激な粘度上昇	—
	24 時間 後	—	少し粘度上昇	流動性なし	流動性なし

(*) : 10wt%の水溶液